

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 7月 5日

出 願 番 号

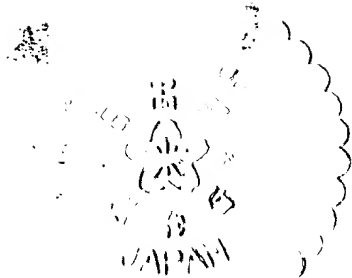
Application Number:

特願2001-205223

出 願 人

Applicant(s):

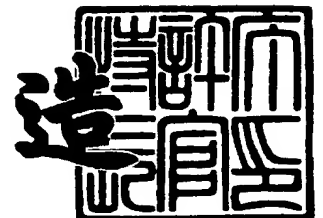
セイコーエプソン株式会社



2001年 9月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3089269

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0085550

【提出日】 平成13年 7月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 宮林 利行

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 矢竹 正弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095728

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 上柳 雅誉

 【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 1 3 9

【選任した代理人】

 【識別番号】 100107261

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013044

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711684

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性基を表面に有する顔料と、ポリマー微粒子と、浸透剤と、湿潤剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、前記ポリマー微粒子が、造膜性を有し、その表面にカルボキシル基を有し、かつ、その 0.1 重量%の水性エマルジョン 3 容量と、 1 mol/l の濃度の二価金属塩水溶液 1 容量とを接触させたとき、波長 700 nm の光の透過率が初期値の 50%となる時間が 1×10^4 秒以下となるような二価金属塩との反応性を有するものであることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 2】 前記ポリマー微粒子が、該ポリマー微粒子を濃度 10 重量%となるように水媒体に分散して得た水性エマルジョンの形態における四フッ化エチレン樹脂（テフロン：登録商標）板上での接触角が 70° 以上となるものであることを特徴とする、請求項 1 記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 3】 前記ポリマー微粒子が、該ポリマー微粒子を濃度 35 重量%となるように水媒体に分散して得た水性エマルジョンの形態での表面張力が $40 \times 10^{-3}\text{ N/m}$ (20°C) 以上となるものであることを特徴とする、請求項 1 記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 4】 前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体に由来する構造を 1～10 重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、該架橋性単量体に由来する構造を 0.2～4 重量%含有してなることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 5】 前記ポリマー微粒子がコアシェル構造を有するものである、請求項 1～4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 6】 前記ポリマー微粒子が自己架橋性を有するものである、請求項 5 に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 7】 前記ポリマー微粒子の水性エマルジョンの中和剤が、無機水酸化物であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載のインクジェット

記録用インク組成物。

【請求項 8】前記ポリマー微粒子の水性エマルジョンの最低成膜温度が 5℃ 以上 30℃ 以下である、請求項 1～7 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 9】前記親水性基を表面に有する顔料を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料であることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 10】前記親水性基を表面に有する顔料の親水性基が、スルホン酸基 ($-SO_2OH$) 及び／又はスルフィン酸基 ($-RSO_2H$: R は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体) であることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 11】前記親水性基を表面に有する顔料の親水性基が、スルホン酸アニオン基 ($-SO_3^-$) 及び／又はスルフィン酸アニオン基 ($-RSO_2^-$: R は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体) であることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 12】前記顔料粒子の親水性基が、カルボン酸基 ($-CO_2H$) 及び／又はカルボン酸アニオン基 ($-CO_2^-$) であることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 13】前記浸透剤が、1, 2-アルキルジオール、グリコールエーテル、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤から選択される 1 種以上の浸透剤であることを特徴とする、請求項 1～12 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 14】前記 1, 2-アルキルジオールが、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ペンタンジオールから選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 13 に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 15】前記グリコールエーテルが、ジアルキレングリコールモノブチルエーテル、ジアルキレングリコールモノペンチルエーテル、ジアルキレングリコールモノヘキシルエーテル、トリアルキレングリコールモノブチルエーテル、トリアルキレングリコールモノペンチルエーテル、トリアルキレングリコール

モノヘキシルエーテル、テトラアルキレングリコールモノブチルエーテル、テトラアルキレングリコールモノペンチルエーテル、テトラアルキレングリコールモノヘキシルエーテルから選択される１種以上であることを特徴とする、請求項１３に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項１６】前記湿潤剤が１８０℃以上の沸点を有する水溶性有機溶媒である、請求項１～１５のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項１７】前記湿潤剤が、グリセリン、トリメチレングリコールから選択される１種以上であることを特徴とする、請求項１６に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項１８】前記湿潤剤の添加量が、１０重量％以上２０重量％以下であることを特徴とする、請求項１～１７のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項１９】さらに、固体湿潤剤を含有することを特徴とする、請求項１～１８のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項２０】前記固体湿潤剤が、保水機能を有する常温（２５℃）で固体の水溶性物質であることを特徴とする、請求項１９に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項２１】前記固体湿潤剤が、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、１，２，６－ヘキサントリオールから選択される１種以上であることを特徴とする、請求項２０に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項２２】前記固体湿潤剤の添加量が、３重量％以上２０重量％以下であることを特徴とする、請求項１９～２１のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項２３】さらに、ｐＨ調整剤を含有し、上記ｐＨ調整剤が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムから選択される一種以上の一価の無機水酸化物であることを特徴とする、請求項１～２２のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項２４】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法で

あって、インク組成物として請求項 1 ～ 2 3 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インク組成物を用いる、方法。

【請求項 2 5】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項 1 ～ 2 3 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項 2 6】請求項 2 4 または 2 5 の記録方法によって記録が行われた、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法、並びに、記録物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、インクの小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。インクとしては、一般に各種の水溶性染料を水または水と有機溶剤とに溶解させたものが使用されている。このような水溶性染料を含むインクにより形成された画像は耐水性や耐光性に劣ることが一般的に指摘されている。

【0 0 0 3】

これに対して、顔料を水性媒体に分散させて得られたインクは、耐水性および耐光性に優れる。しかし、顔料を着色剤とするインクにより得られた画像は、着色剤成分が記録媒体表面近くに残りやすい。よって、着色剤の記録媒体表面への定着が十分でないと、画像を指で擦った場合に画像が汚れる、あるいは、マーカーペンで印刷文字をマーキングした場合に画像部分が汚れるなどの指触性および耐擦過性において十分な印字が得られない。着色剤の記録媒体への定着性を改善するため、インク組成物に樹脂を添加する提案がなされている。この樹脂は結着剤として着色剤を強固に記録媒体上に固定するものと考えられる。

【 0 0 0 4 】

樹脂を含んだインク組成物としては、例えば特公昭 6 2 - 1 4 2 6 号公報に顔料と樹脂エマルジョンとを水に分散させたインクが、特開昭 5 5 - 1 5 7 6 6 8 号公報には水不溶の樹脂エマルジョン分散液中に顔料を分散させることが、特開平 1 - 2 1 7 0 8 8 号公報には特定の造膜温度を有するエマルジョンを使用することが、特開平 3 - 6 0 0 6 8 号公報および特開平 4 - 1 8 4 6 2 号公報には同様に樹脂エマルジョンを用いたインクが開示されている。また、特開昭 5 6 - 1 4 7 8 5 9 号公報や特開昭 5 6 - 1 4 7 8 6 0 号公報、特公平 4 - 5 7 0 3 号公報には高分子分散剤と水溶性有機溶剤とを用いた水性分散系顔料インクの提案がなされている。

【 0 0 0 5 】

また、コア部とそれを取り囲むシェル部とからなるコアシェル型の樹脂粒子をインクジェット記録用インクに用いる検討もなされている。例えば、特開平 3 - 2 9 9 2 3 4 号公報には、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の（メタ）アクリル酸エステル類、ビニルエステル類、スチレン類、オレフィン類の単独重合または共重合で得られたコアポリマーとフッ素ポリマーとからなるシェルポリマーで構成された 2 層構造を持つポリマー微粒子を用いた画像記録用インクが提案されている。また、特開平 8 - 2 5 9 8 6 9 号公報には、水性インクセットの成分としてコアがスチレン-ジビニルベンゼンコポリマー等の高架橋を有するポリマーで、シェルが表面変性可能な構造を有する有機微粒子を用いるという提案がされている。

【 0 0 0 6 】

また、特開平 7 - 2 7 8 4 7 9 号公報には、1 分子中に重合性二重結合を含有する基を 2 個以上有する架橋性モノマーを 5 重量%以上、かつ親水性基を有する親水性モノマーを 2 重量%以上含有する重合性モノマーを重合して得られた微粒子の利用が提案されている。

【 0 0 0 7 】

また、特許 3 1 4 1 7 9 2 号明細書中には、スルホン化表面処理顔料と水分散性樹脂とを併用することによって、被記録媒体に対する顔料インクの定着性の向上が示唆されている。再公表特許 W O 9 8 / 2 1 2 8 4 号公報では、分散剤なし

に水に分散および／または溶解が可能な顔料とグリコールエーテル類と室温以下の成膜温度を有する水溶性エマルジョンを含有するインクジェット記録用インクが提案され、記録物の耐擦性が得られるとある。特開平 1 0 - 2 8 7 8 3 7 号公報には、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な顔料とアクリル酸及び／又はメタクリル酸を主成分としたコアシェル型構造でシェル部にアクリル酸およびメタクリル酸のカルボキシル基を表面に有する樹脂からなる水溶性エマルジョンとアセチレングリコール系界面活性剤と水溶性有機溶剤と水とからなるインクジェット記録用インクが提案されている。特開平 1 0 - 2 9 2 1 4 1 号公報には、無機材料を主成分として表面酸化処理によって分散可能な水溶性顔料と水性樹脂エマルジョンあるいは水性樹脂ディスパージョンと 2 5℃において固体の有機添加剤と水を含んでなるインクジェット記録用インクが提案されている。特開平 1 1 - 8 0 6 3 9 号公報には、水溶性顔料と特定の浸透剤とコアシェル構造でシェル部が架橋された樹脂からなる水溶性エマルジョンを含有するインクジェット記録用インクが提案されている。特開 2 0 0 0 - 3 5 1 9 3 1 号公報には、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の顔料とそれと同一極性の荷電を有する実質的に界面活性剤を含まないガラス転移点が 3 5℃以上で最低成膜温度が 2 0℃以下の自己分散型の樹脂エマルジョンを含有するインクジェット記録用インクが提案されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、このような樹脂エマルジョンを含んでなるインク組成物にあっては、場合によっては、インク組成物の粘度が高くなり、インクジェット記録方法に適さないものとなってしまうことが観察された。また、インクジェット記録用ヘッドは、ノズルプレートに撥水処理を施して、インク滴がノズルより飛翔しやすいように工夫されているが、塗料や接着剤用として市販されている一般的なポリマー構造を有するポリマー微粒子からなる樹脂エマルジョンを添加剤として使用したインク組成物は、このノズルプレートを非常に濡らす傾向がある。その結果、インク滴の飛行曲がりやインクの吐出不良の発生が観察された。また、記録物の速乾性を得るために、グリコールエーテル類やアセチレングリコール系界面活性剤等の界面活性剤などを浸透剤として使用するのが一般的であるが、樹脂

エマルジョンを構成するポリマーの構造によっては、インク中に存在するこれらの浸透剤によって、ポリマー微粒子が膨潤したり、ポリマー微粒子中の未反応物がインク溶媒中に溶出したりするなどして、インクの吐出性や長期の保存性に良くない影響を与えることがある。これを防止するためには、特開平 3 - 2 9 9 2 3 4 号公報や特開平 7 - 2 7 8 4 7 9 号公報等で提案されているようなポリマー微粒子を構成するポリマーを架橋することが効果的ではあるが、特開平 7 - 2 7 8 4 7 9 号公報に開示されている重合体微粒子のように架橋性モノマーが 5 重量 % 以上含有された場合のような高架橋構造では、重合体微粒子が十分に成膜しないため、記録媒体に印刷された画像は十分に定着せず、耐擦過性に劣るという問題がある。さらにまた、最低成膜温度が室温以下の樹脂エマルジョンを使用する場合には、インク中の水分の蒸発によってインクの粘度が上昇し、ノズルの目詰まりが発生して吐出不良となることがしばしば観察され、極端な場合ではインク表面が膜化して元の状態に全く戻らない場合も発生することがあった。これを解決する方法として、特開平 1 0 - 2 9 2 1 4 1 号公報では 2 5℃において固体の有機添加剤の添加を提案しているが、尿素やチオ尿素を使用した場合にはこれらが徐々に分解してインクの粘度が上昇するなど長期の安定性に問題があり、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン、平均分子量が 1, 0 0 0 以上であるポリエチレングリコールを使用した場合には飛行曲がり等の吐出安定性に問題が生じることがあった。また、塗料や接着剤の用途に市販されている樹脂エマルジョンは、一般的なポリアクリル酸エステルやスチレンー（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体等のポリマー構造を有するポリマー微粒子が水に分散しているが、これらの一般的な樹脂エマルジョンをインクジェット用インクに使用した場合には湿潤剤や固体の有機添加剤等を添加した場合においても飛行曲がりや吐出不良の発生が観察されることがあった。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、記録ヘッドからの吐出安定性に優れ、目詰まりの起こらない、信頼性に優れ、記録媒体として普通紙を使用する場合においても画像が滲みにくく、速乾性に

優れ、画像の発色性が高く、画像の耐擦性にも優れた記録物を得ることのできるインクジェット記録用インクを提供するものである。

【 0 0 1 0 】

また、本発明の目的は、記録ヘッドからのインクの吐出安定性を優れたものにできるとともに、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、画像の印字濃度が高く、記録媒体として普通紙を使用する場合においても画像が滲みにくく、速乾性に優れる記録物を得ることのできるインクジェット記録方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の目的は、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、画像の印字濃度が高く、記録媒体として普通紙を使用する場合においても画像が滲みにくく、速乾性に優れる記録物を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討の結果、親水性基を有する顔料と、二価の金属の塩と高い反応性を有し、濃度 1 0 重量%となるように水媒体に分散して得た水性エマルジョンの形態での四フッ化エチレン樹脂（テフロン：登録商標）板上における接触角が 7 0 ° 以上であるポリマー微粒子と、浸透剤と、湿潤剤と、固体湿潤剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物が、上記の目的を達成し、インクジェット記録用インクとして優れた性能を有するとの知見を得た。とりわけ、普通紙上でのにじみやブリードが少なく、印字の速乾性に優れることから高速印刷が可能で、安定した吐出が得られることから安定した印字が可能であって、しかもノズルの目詰まりが起こらず吐出信頼性に優れ、耐擦過性および耐水性に優れた高画質の画像の実現ができるインク組成物の提供が可能であるとの知見を得た。本発明は、かかる知見に基づくものである。すなわち、本発明の構成は以下の通りである。

【 0 0 1 3 】

(1) 親水性基を表面に有する顔料と、ポリマー微粒子と、浸透剤と、湿潤剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、前記ポリマー微粒子が

、造膜性を有し、その表面にカルボキシル基を有し、かつその0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が 1×10^4 秒以下となるような二価金属塩との反応性を有するものであることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物。

【0014】

(2) 前記ポリマー微粒子が、該ポリマー微粒子を濃度10重量%となるように水媒体に分散して得た水性エマルジョンの形態における四フッ化エチレン樹脂(テフロン：登録商標)板上での接触角が 70° 以上となるものであることを特徴とする前記(1)に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0015】

(3) 前記ポリマー微粒子が、該ポリマー微粒子を濃度35重量%となるように水媒体に分散して得た水性エマルジョンの形態での表面張力が $40 \times 10^{-3} \text{N/m}$ (20°C)以上となるものであることを特徴とする前記(1)に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0016】

(4) 前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来する構造を1~10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、該架橋性単量体由来する構造を0.2~4重量%含有してなることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0017】

(5) 前記ポリマー微粒子がコアシェル構造を有するものである前記(1)~(4)のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0018】

(6) 前記ポリマー微粒子が自己架橋性を有するものである前記(5)に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0019】

(7) 前記ポリマー微粒子の水性エマルジョンの中和剤が、無機水酸化物であ

ることを特徴とする前記（１）～（６）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0020】

（８）前記ポリマー微粒子の水性エマルジョンの最低成膜温度が 5°C 以上 30°C 以下である前記（１）～（７）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0021】

（９）前記親水性基を表面に有する顔料を構成する顔料が、カーボンブラックまたは有機顔料であることを特徴とする前記（１）～（８）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0022】

（１０）前記親水性基を表面に有する顔料の親水性基が、スルホン酸基（ $-\text{SO}_2\text{OH}$ ）及び／又はスルフィン酸基（ $-\text{RSO}_2\text{H}$ ： R は $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体）であることを特徴とする前記（１）～（９）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0023】

（１１）前記親水性基を表面に有する顔料の親水性基が、スルホン酸アニオン基（ $-\text{SO}_3^-$ ）及び／又はスルフィン酸アニオン基（ $-\text{RSO}_2^-$ ： R は $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体）であることを特徴とする前記（１）～（９）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0024】

（１２）前記顔料粒子の親水性基が、カルボン酸基（ $-\text{CO}_2\text{H}$ ）及び／又はカルボン酸アニオン基（ $-\text{CO}_2^-$ ）であることを特徴とする前記（１）～（９）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【0025】

（１３）前記浸透剤が、１，２－アルキルジオール、グリコールエーテル、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤から選択される１種以上の浸透剤であることを特徴とする前記（１）～（１２）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 2 6 】

(1 4) 前記 1, 2 - アルキルジオールが、 1, 2 - ヘキサンジオール、 1, 2 - ペンタンジオールから選択される 1 種以上であることを特徴とする前記 (1 3) に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 2 7 】

(1 5) 前記グリコールエーテルが、ジアルキレングリコールモノブチルエーテル、ジアルキレングリコールモノペンチルエーテル、ジアルキレングリコールモノヘキシルエーテル、トリアルキレングリコールモノブチルエーテル、トリアルキレングリコールモノペンチルエーテル、トリアルキレングリコールモノヘキシルエーテル、テトラアルキレングリコールモノブチルエーテル、テトラアルキレングリコールモノペンチルエーテル、テトラアルキレングリコールモノヘキシルエーテルから選択される 1 種以上であることを特徴とする前記 (1 3) に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 2 8 】

(1 6) 前記湿潤剤が 1 8 0 ℃以上の沸点を有する水溶性有機溶媒である前記 (1) ~ (1 5) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 2 9 】

(1 7) 前記湿潤剤が、グリセリン、トリメチレングリコールから選択される 1 種以上であることを特徴とする前記 (1 6) に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 3 0 】

(1 8) 前記湿潤剤の添加量が、 5 重量%以上 2 0 重量%以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (1 7) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 3 1 】

(1 9) さらに、固体湿潤剤を含有することを特徴とする、 (1) ~ (1 8) のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 3 2 】

(2 0) 前記固体湿潤剤が、保水機能を有する常温 (2 5 ℃) で固体の水溶

性物質であることを特徴とする前記（１９）に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 3 3 】

（２１）前記固体湿潤剤が、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、１，２，６－ヘキサントリオールから選択される１種以上であることを特徴とする、前記（２０）に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 3 4 】

（２２）前記固体湿潤剤の添加量が、３重量％以上２０重量％以下であることを特徴とする前記（１）～（２１）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 3 5 】

（２３）ｐＨ調整剤が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムから選択される一種以上の一価の無機水酸化物であることを特徴とする前記（１）～（２２）のいずれかに記載のインクジェット記録用インク組成物。

【 0 0 3 6 】

（２４）インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として前記（１）～（２３）のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インク組成物を用いる方法。

【 0 0 3 7 】

（２５）インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として前記（１）～（２３）のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【 0 0 3 8 】

（２６）（２４）または（２５）の記録方法によって記録が行われた記録物

【 0 0 3 9 】

【発明の実施の形態】

本発明は、親水性基を表面に有する顔料と、ポリマー微粒子と、浸透剤と、湿潤剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、前記ポリマー微粒子が、造膜性を有し、その表面にカルボキシル基を有し、かつその0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が 1×10^3 秒以下となるような二価金属塩との反応性を有するものであることを特徴とするものであって、特にインクジェット記録用インクとして最適なものである。

<ポリマー微粒子>

本発明において用いられるポリマー微粒子は、造膜性を有し、かつ二価金属塩と高い反応性を有し、濃度10重量%となるように水媒体に分散して得た水性エマルジョンの形態での四フッ化エチレン樹脂（テフロン：登録商標）板上における接触角が70°以上であるものである。

【0040】

ここで、造膜性とは、ポリマー微粒子を水に分散させ水性エマルジョンの形態としたとき、この水性エマルジョンの水成分を蒸発させていくと、樹脂皮膜が形成されることを意味する。このポリマー微粒子が添加されたインク組成物は、その溶媒成分を蒸発させていくと、樹脂皮膜が同様に形成される性質を有することとなる。この樹脂皮膜は、インク組成物中の着色剤成分を強固に記録媒体表面に固着する役割を担う。これによって、耐擦過性および耐水性に優れた画像が実現できると考えられる。

【0041】

さらに本発明において用いられるポリマー微粒子は、その表面にカルボキシル基を有し、さらに二価金属塩と高い反応性を有する。具体的には、ポリマー微粒子は、その0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が 1×10^4 秒以下（好ましくは 1×10^3 秒以下、より好ましくは 1×10^2 秒以下）となるような二価金属塩との反応性を有するものである。本発明において用いられるポリマー微粒子は、二価金属イオンと接触す

ると反応して浮遊物を生じ溶液の透明度を落とす。この浮遊物の生成量を光の透過率をもって測定する。ここで、二価金属イオンとは、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} が挙げられ、それと塩を形成する陰イオンとしては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- および CH_3COO^- があげられる。このような高い反応性は、ポリマー微粒子がその表面に比較的多くのカルボキシル基を有することに起因するものと考えられる。上記の様な高い反応性を示すような多量のカルボキシル基をその表面に有するポリマー微粒子を含んでなるインク組成物は、撥水处理されたインクジェット記録用ヘッドのノズルプレートに親和性を有さない。従って、従来、樹脂を含んだインク組成物において問題とされていた、インク組成物がノズルプレートをよく濡らし、その結果インク滴の飛行曲がりおよび吐出不良の発生が有効に防止されるとの大きな利点を有する。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を濃度10重量%で水媒体に分散させた水性エマルジョンの四フッ化エチレン樹脂（テフロン：登録商標）板上での接触角が 70° 以上であることが好ましい。さらに、ポリマー微粒子を濃度35重量%で水媒体に分散させた水性エマルジョンの表面張力が、 $40 \times 10^{-3} \text{N/m}$ （ 40 dyne/cm 、 20°C ）以上であることが好ましい。上記の様なポリマー微粒子を利用することによって、より飛行曲がり防止でき、良好な印刷が可能となる。

【0042】

さらに、上記のような比較的多量のカルボキシル基を有するポリマー微粒子の利用は、より良好な耐擦過性および耐水性を実現する。その理由は定かではないが、下記のように考えられる。すなわち、本発明によるインク組成物を紙のような記録媒体表面に付着させると、先ずインク組成物中の水および水溶性有機溶媒が記録媒体へ浸透する。そして、記録媒体の表面近傍に着色剤とポリマー微粒子とが残る。この時、このポリマー微粒子表面のカルボキシル基は、紙繊維を構成するセルロースの水酸基と結合し、ポリマー微粒子と紙繊維とが強固に吸着することとなる。これによって、着色剤の紙内部への浸透がさらに抑制される。さらに、この紙繊維に吸着したポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒は紙内部に浸透して減少していく。上記したように、ポリマー微粒子は造膜性を有する

ことから、水および水溶性有機溶媒の減少により、ポリマー微粒子同士が合一し、樹脂皮膜を形成する。この樹脂皮膜は、カルボキシル基の存在によってより強固に記録媒体表面に固着することとなる。上記はあくまで仮定であって、本発明は上記に限定されない。

【 0 0 4 3 】

さらに、このポリマー微粒子表面の高い親水性によって、本発明のインク組成物は優れた保存安定性が得られるとの利点も有する。

【 0 0 4 4 】

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子の水性エマルジョンは5℃以上30℃以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましい。ポリマー微粒子は造膜性を有するが、膜形成が室温以下で行われるのが好ましいからである。ここで、最低造膜温度とは、ポリマー微粒子を水に分散させて得られたポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される最低の温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子のガラス転移点は5℃以上30℃以下であることが好ましい。ポリマーのガラス転移点が5℃以下（あるいは、ポリマー微粒子の水性エマルジョンの最低成膜温度が5℃以下）である場合は、飛行曲がり等の吐出不良が起こりやすく好ましくない。また、ポリマーのガラス転移点が30℃以上（あるいは、ポリマー微粒子の水性エマルジョンの最低成膜温度が30℃以上）である場合は、常温（-15℃～25℃の範囲）で成膜し難くいため、定着性や耐擦過性が得られにくいので好ましくない。

【 0 0 4 5 】

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体に由来する構造を1～10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、架橋性単量体に由来する構造を0.2～4重量%含有してなるものであることが好ましい。重合の際に重合可能な二重結合を二つ以上さらに好ましくは三つ以上有する架橋性単量体類を共重合させて三次元架橋させた架橋性ポリマーの利用により

、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来のカルボキシル基がポリマー微粒子表面に出やすくなるため、該ポリマー微粒子を含有した本発明のインク組成物は撥水処理を施したノズルプレート表面でさらに濡れ難くなり、飛行曲がりにより防止でき、吐出安定性をより向上させることが出来る。架橋性単量体に由来する構造が0.2重量%より少ない場合は、インク中のグリコールエーテル、1,2-アルキルジオール、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤等の浸透剤によって、ポリマー微粒子の膨潤やポリマー微粒子中の未反応物のインク溶媒中への溶出などが起こるために好ましくない。架橋性単量体に由来する構造が4重量%より多い場合には、架橋によるポリマー鎖の束縛が大きくなるために、ポリマー微粒子周囲の水性媒体が除去された際に、ポリマー微粒子同士の融着が起こりにくくなるために、定着性や耐擦性が低下するので好ましくない。また、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体に由来する構造が1重量%より少ない場合は、ポリマー微粒子を濃度10重量%で水媒体に分散させた水性エマルジョンの四フッ化エチレン樹脂（テフロン：登録商標）板上での接触角が70°より小さくなるため、撥水処理を施したノズルプレートに対して濡れやすくなり、吐出不良が起こりやすくなるため好ましくない。カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体に由来する構造が10重量%より多いと、ポリマー微粒子を乳化重合によって製造する際に、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体に由来する水溶性の低分子量生成物（いわゆるオリゴマー）が生成しやすくなるため、粘度が高くなるなど物性が変化をし、吐出不良を起こしやすくなるため好ましくない。したがって、架橋性単量体に由来する構造を0.2～4重量%の範囲としたことと、ポリマー微粒子の0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が 1×10^4 秒以下（好ましくは 1×10^3 秒以下、より好ましくは 1×10^2 秒以下）となるようにカルボキシル基をポリマー微粒子表面に導入することによって、グリコールエーテル、1,2-アルキルジオール、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤等の浸透剤と併用しても、ポリマー微粒子の膨潤やポリマー微粒子中の未反応物のインク溶媒中への溶出が起こりに

くく、飛行曲がりや目詰まりの発生のない優れた吐出安定性と長期の保存安定性を得ることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明においてポリマー微粒子として単粒子構造のものを利用することができる。一方、本発明においてはコア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有するポリマー微粒子を利用することも可能である。本発明において「コアシェル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の中間に、更にもう一層以上、組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。

【 0 0 4 7 】

本発明の好ましい態様によれば、コア部がエポキシ基を有する樹脂からなり、シェル部がカルボキシル基を有する樹脂から形成されるものであることが好ましい。エポキシ基とカルボキシル基とは互いに反応する性質を有するが、これら二つの基をコア部とシェル部とに分離して存在させる。水および水溶性有機溶媒の減少により、ポリマー微粒子同士が合一し造膜に伴う圧力によって変形する。これによって、コア部のエポキシ基とシェル部のカルボキシル基とが結合して、網目構造を形成する。これにより、より強度の大きな皮膜を形成することが出来るとの利点を得られる。エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体の量は1～10重量%であることが好ましい。なお、ここで造膜前の一部的エポキシ基とカルボキシル基との反応は、膜形成能が失われていない限り、本発明にあっては許容されるものである。このようなポリマー微粒子内に反応性の官能基を共存させ、硬化剤を添加しなくとも造膜時にそれら基を反応させ網目構造を形成する性質を本発明にあっては「自己架橋性」と呼ぶ。

【 0 0 4 8 】

本発明において用いられるポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、不飽和ビニル単量体（不飽和ビニルモノマー）を重合触

媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。

【0049】

不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステル単量体類、メタクリル酸エステル単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルエステル単量体類、ビニルシアン化合物単量体類、ハロゲン化単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類が挙げられる。さらに、具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、等のメタクリル酸エステル類；および酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物類；塩化ビニリデン、塩化ビニル、等のハロゲン化単量体類；スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、等のオレフィン類；ブタジエン、クロロプレン等のジエン類；ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン等のビニル単量体類が挙げられる。カルボキシル基を有さない単量体には、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体の利用が必須となるが、好ましいその例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられ、メタクリル酸の利用が好ましい。

また、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0050】

また、上記したように本発明にあっては、上記モノマー由来の分子を、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有することが好ましい。重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体の例としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、等のジアクリレート化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート化合物、ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等のテトラアクリレート化合物、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のヘキサアクリレート化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、等のジメタクリレート化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリレート化合物、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンが挙げられる。

【0051】

さらに、上記単量体に加えて、アクリルアミド類または水酸基含有単量体を添加することによって、さらに印字安定性を向上させることができる。アクリルアミド類の例としてはアクリルアミドおよびN, N'-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。また、水酸基含有単量体の例としては2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、および2-ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられ、これらを単独または二種以上混合して使用することができる。

【0052】

また、コアシェル構造のポリマー微粒子は、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。例えば、特開平4-76004号公報で開示されている方法によって製造することができる。重合に用いられる不飽和ビニル単量体の例としては、上記したものが同様に挙げられる。

【0053】

また、上記のコア部へのエポキシ基の導入は、エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等を他の不飽和ビニル単量体と共重合する方法、あるいは一種以上の不飽和ビニル単量体を重合してコア粒子を調製する際にエポキシ化合物を同時に添加し、複合化させる方法を挙げることができる。重合の容易さや重合安定性等の点から前者の方法が好ましい。

【0054】

また、乳化重合の際に使用される開始剤、界面活性剤、分子量調整剤は常法に準じて使用する。

【0055】

ポリマー微粒子を乳化重合で製造する場合、特にアニオン性のポリマー微粒子から構成されるポリマーエマルジョンを乳化重合で製造する場合においては、ポリマー微粒子表面にはカルボキシル基やスルホン酸基のような負の極性基を有するため、pHが酸性側に傾き、粘度上昇や凝集が起こり易い。そこで、通常は塩基性物質による中和が行われる。この塩基性物質は一般的にはアンモニア水が用いられているが、アンモニアで中和したポリマーエマルジョンでは長期間の保管

において、pHの低下や粘度の上昇が見られた。このポリマーエマルジョンを用いたインク組成物もまた、長期の保管においてpHの低下や粘度の上昇が見られ、吐出安定性に影響を生じた。ところが、本発明のポリマー微粒子を乳化重合で製造した際に一価の無機水酸化物（水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム）で中和したところ、得られたポリマーエマルジョンは、長期間の保存でもpH変化や粘度変化等の物性変化が全く見られなかった。また、驚くべきことに、この一価の無機水酸化物を中和剤に用いた本発明のポリマーエマルジョンを用いた本発明のインク組成物もまたpH変化や粘度変化等の物性変化が全く見られず、さらに、目詰まり信頼性に飛躍的な向上が見られ、吐出安定性も向上した。したがって、本発明に使用するポリマー微粒子を乳化重合によって製造する場合においては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムから選択された一種以上の無機水酸化物を中和剤として使用することが好ましい。該無機水酸化物の添加量は、ポリマーエマルジョンのpHが7.5～9.5の範囲、好ましくは、7.5～8.5の範囲となるように適宜決定される。

【0056】

本発明において、ポリマー微粒子は微粒子粉末としてインク組成物の他の成分と混合されてもよいが、好ましくはポリマー微粒子を水媒体に分散させ、ポリマーエマルジョンの形態とした後、インク組成物の他の成分と混合されるのが好ましい。インク組成物におけるポリマー微粒子の含有量は、インク組成物に含有される顔料の容積量と同容積量近傍が好ましく、適宜決定することができる。具体的なポリマー微粒子の含有量は1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは1～5重量%程度である。

【0057】

また、本発明の別の態様によれば、本発明によれば、インクジェット記録用インク組成物に用いられる、ポリマー微粒子およびそのポリマー微粒子を水に分散させたポリマーエマルジョンが提供される。このポリマー微粒子およびポリマーエマルジョンの利用により、良好な性能を有するインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物が得られる。

【0058】

ポリマー微粒子の粒径は好ましくは5～400nmの範囲であり、より好ましくは50～200nmの範囲である。特に好ましくは80～200nmの範囲である。粒径が50nmより小さいとインクの長期の保存安定性が悪くなる傾向にあり、粒径が80nmよりも小さいと吐出安定性に良くない傾向が見られる。また、200nmより大きいとインクの吐出安定性が不良となる傾向にある。なお、本特許における平均粒径は、レーザ光散乱法の計測値を示す。

【0059】

＜着色剤＞

親水性基を表面に有する顔料粒子は、顔料粒子の表面を親水性基付与剤によって処理することにより、好適に作製できる。よって、親水性基を表面に有する顔料粒子を構成する顔料としては、親水性基付与剤に溶解しない顔料であれば特に限定されない。このような観点から、特に、本発明のインクにおいて好ましい顔料としては、以下の顔料を例示することができる。

【0060】

ブラック用の無機顔料としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. 1. ピグメントブラック7)類、あるいは、酸化鉄顔料等を挙げることができる。好ましく用いられるのは、ファーネスブラック、チャンネルブラックに代表されるカーボンブラックである。

【0061】

また、イエローインク用顔料としては、C. 1. ピグメントイエロー1(ハンザイエロー)、2, 3(ハンザイエロー10G)、4, 5(ハンザイエロー5G)、6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 24(フラバントロンイエロー)、34, 35, 37, 53, 55, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 99, 108(アントラピリミジンイエロー)、109, 110, 113, 117(銅錯塩顔料)、120, 124, 128, 129, 133(キノフタロン)、138, 139(イソインドリノン)、147, 151, 153(ニッケル錯体顔料)、154, 167, 172, 180などを挙げることができる。

【0062】

更に、マゼンタインク用の顔料としては、C. 1. ピグメントレッド1 (パラレッド)、2, 3 (トルイジンレッド)、4, 5 (1TR Red)、6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38 (ピラゾロンレッド)、40, 41, 42, 88 (チオインジゴ)、112 (ナフトールAS系)、114 (ナフトールAS系)、122 (ジメチルキナクリドン)、123, 144, 146, 149, 150, 166, 168 (アントアントロンオレンジ)、170 (ナフトールAS系)、171, 175, 176, 177, 178, 179 (ベリレンマルーン)、185, 187, 209 (ジクロロキナクリドン)、219, 224 (ベリレン系)、245 (ナフトールAS系)、又は、C. I. ピグメントバイオレット19 (キナクリドン)、23 (ジオキサジンバイオレット)、32, 33, 36, 38, 43, 50などを挙げるができる。

【0063】

更にまた、シアンインク用の顔料としては、C. 1. ピグメントブルー15, 15:1, 15:2, 15:3, 16 (無金属フタロシアニン)、18 (アルカリブルートナー)、25, 60 (スレンブルー)、65 (ビオラントロン)、66 (インジゴ)等を挙げるができる。

【0064】

また、ブラック用の有機顔料としては、アニリンブラック(C. 1. ピグメントブラック1)等の黒色有機顔料を用いることもできる。

【0065】

更にまた、マゼンタ、シアン又はイエローインク以外のカラーインクに用いる有機顔料として、C. I. ピグメントグリーン7 (フタロシアニングリーン)、10 (グリーンゴールド)、36, 37; C. I. ピグメントブラウン3, 5, 25, 26; あるいはC. I. ピグメントオレンジ1, 2, 5, 7, 13, 14, 15, 16, 24, 34, 36, 38, 40, 43, 63等を用いることができる。

【0066】

顔料粒子の表面を処理するための親水性基付与剤としては、先ず、硫黄を含有する処理剤を好適に挙げることができる。

【0067】

硫黄を含有する処理剤としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸、スルホン化ピリジン塩、スルファミン酸が挙げられ、中でも、三酸化硫黄、スルホン化ピリジン塩またはスルファミン酸等のスルホン化剤が好適である。これらを単独または2種以上を混合して用いることができる。(なお、“スルホン化剤”とは、スルホン酸($-SO_2OH$)および/またはスルフィン酸($-RSO_2H$: Rは $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、または、フェニル基およびその変性体)を付与するための処理剤である。)

また、前記三酸化硫黄を、三酸化硫黄と錯体を形成することのできる溶剤(N, N-ジメチルホルムアミドジオキサン、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミンのような塩基性溶剤、ニトロメタン、アセトニトリル等)と後述する溶剤1種以上との混合溶媒により、錯体化させることも有用である。

【0068】

特に、三酸化硫黄自身では反応性が大きすぎて、顔料自身を分解または変質させたり、あるいは強酸による反応制御が困難な場合には、上記のように三酸化硫黄と第三アミンとの錯体を用いて顔料粒子の表面処理(この場合はスルホン化)を行うことが好ましい。

【0069】

また、硫酸や発煙硫酸、クロロ硫酸、フルオロ硫酸などを単体で使用すると容易に顔料粒子が溶解し、一分子ごとに反応する様な強酸に対しては、反応を抑制する必要がある、後述する溶剤の種類や使用する量に関して留意する必要がある。

【0070】

反応に用いられる溶剤は、硫黄を含む処理剤とは反応せず、また、上記した顔料が不溶性または難溶性となるようなものから選択され、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、キノリン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラ

クロロエチレン、ジクロロメタン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、液体二酸化硫黄、二硫化炭素、トリクロロフルオロメタンなどが挙げられる。

【0071】

硫黄を含む処理剤による処理は、顔料粒子を溶剤に分散させ、この分散液に硫黄を含む処理剤を添加し、60～200℃に加熱、3～10時間攪拌することにより行う。具体的には、予めハイスピードミキサー等で高速せん断分散し、あるいはビーズミルやジェットミル等で衝撃分散し、スラリー状(分散液)とする方法が好ましい。その後、穏やかな攪拌に移した後、硫黄を含む処理剤を添加し、親水性基を顔料粒子の表面に導入させる。この際、親水性基の導入量の決定には、反応条件と硫黄を含む処理剤の種類が大きく左右する。この後に加熱処理した後、顔料粒子のスラリーから、溶剤および残留する硫黄を含む処理剤は取り除かれる。除去は、水洗、限外濾過、逆浸透等の方法、遠心分離、濾過等を繰り返して行う。

【0072】

さらに、前掲したスルホン酸($-SO_2OH$)および／またはスルフィン酸($-RSO_2H$: R は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、または、フェニル基およびその変性体)をアルカリ化合物で処理することによって、親水性基として、スルホン酸アニオン基($-SO_3^-$)及び／又はスルフィン酸アニオン基($-RSO_2^-$: R は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基又はフェニル基およびその変性体)を表面に有する顔料粒子としても良い。

【0073】

アルカリ化合物としては、カチオンがアルカリ金属イオンまたは化学式($R_1R_2R_3R_4N^+$) (R_1, R_2, R_3 および R_4 は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す)で示される1価のイオンとなるアルカリ化合物が選択される。好ましくは、カチオンが、リチウムイオン(Li^+)、カリウムイオン(K^+)、ナトリウムイオン(Na^+)、アンモニウムイオン(NH_4^+)、および、トリエタノールアミンカチオン等のアルカノールアミンカチオンとなるアルカリ化合物である。

【0074】

アルカリ化合物のアニオンとしては、水酸化アニオンが好適に用いられ、その具体例としては、アンモニア、アルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N，N－ブチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、アミノメチルプロパノール、2－アミノイソプロパノール等）、一価のアルカリ金属の水酸化物（LiOH，NaOH，KOH）が例示できる。

【0075】

上記したアルカリ化合物の添加量としては、顔料粒子のスルホン酸基および／またはスルフィン酸基の中和当量以上が好ましい。さらに、アンモニア、アルカノールアミン等の揮発性のある添加剤については、概ね、中和当量の1.5倍以上の添加が好ましい。

【0076】

なお、操作は、アルカリ化合物中に上記スルホン酸基および／またはスルフィン酸基が表面に化学結合された顔料粒子を入れ、ペイントシェーカー等で振とうすることにより行うことができる。

【0077】

また、顔料粒子の表面を処理するための親水性基付与剤としては、カルボキシル化剤も好適に挙げることができる。ここで“カルボキシル化剤”とは、カルボン酸基（ —COOH ）を付与するための処理剤である。

【0078】

カルボキシル化剤としては、次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウム等の次亜ハロゲン酸塩の様な酸化剤を使い、顔料粒子表面の一部結合（ $\text{C}=\text{C}$ 、 C—C ）を切断し、酸化処理することによる。また前記の化学処理のほかにプラズマ処理等のような物理的酸化によりカルボン酸基を付与する場合もあるが、本発明では、水性媒体中での分散安定を確保可能な処理方法であれば、各種手法の選択が可能である。さらに、例示のカルボン酸導入処理においては、量的には少ないがキノン基等が導入される場合もある。

【0079】

カルボキシル化剤による処理の一例を挙げると、顔料粒子を水性媒体中に予め

ハイスピードミキサー等で高速せん断分散し、あるいはビーズミルやジェットミル等で衝撃分散し、スラリー状(分散液)とする。次に、有効ハロゲン濃度で10～30%の次亜塩素酸ナトリウムのような次亜ハロゲン酸塩とを適量的水中で混合させ、60～80℃に加熱、5～10時間程度、好ましくは10時間以上攪拌することにより行う。この作業は、かなりの発熱を伴うため、安全上の注意が必要である。この後に表面処理された顔料粒子のスラリーから、溶剤および残留するカルボキシル化剤を加熱処理することで取り除く。また、必要によっては水洗、限外濾過、逆浸透等の方法、遠心分離、濾過等を繰り返して行うことで所望の水性分散体とすることが可能である。

【0080】

ここでも、カルボン酸基($-COOH$)を有する顔料粒子をアルカリ化合物で処理することによって、親水性基として、カルボン酸アニオン基($-COO^-$)を表面に有する顔料粒子としても良い。

【0081】

アルカリ化合物の種類およびアルカリ化合物による処理方法は前述と同様である。

【0082】

以上、親水性基を表面に有する顔料粒子について詳述したが、上記方法により、親水性基を表面に有する顔料粒子は、容易に平均粒径を150nm以下とすることができる。特に、顔料や親水性基付与剤の種類、親水性基の導入量などを選択することにより平均粒径を20nm～80nmとするのがより好ましく、これにより、分散安定性および吐出安定性が優れる。本特許における平均粒径は、レーザ光散乱法の計測値である。

【0083】

本発明のインク組成物における顔料の含有量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15重量%程度である。

【0084】

<浸透剤>

本発明に係るインクジェット記録用インク組成物は、水性溶媒の記録媒体に対

する浸透を促進する目的で、浸透剤が含有される。本発明において、浸透剤とは浸透性を向上させる添加剤を言う。本発明の浸透剤を使用することで、水性溶媒が記録媒体に対して素早く浸透し、画像の滲みが少ない記録物を確実に得ることができる。本発明に使用される浸透剤は、1, 2-アルキルジオール、グリコールエーテル、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤が好ましく、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。2種以上を混合して使用することによって、より好ましい浸透性を得ることができる。本発明に用いられるさらに具体的な浸透剤を以下に示す。1, 2-アルキルジオールは、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ペンタンジオールから選択される。グリコールエーテルは、ジアルキレングリコールモノブチルエーテル、ジアルキレングリコールモノペンチルエーテル、ジアルキレングリコールモノヘキシルエーテル、トリアルキレングリコールモノブチルエーテル、トリアルキレングリコールモノペンチルエーテル、トリアルキレングリコールモノヘキシルエーテル、テトラアルキレングリコールモノブチルエーテル、テトラアルキレングリコールモノペンチルエーテル、テトラアルキレングリコールモノヘキシルエーテルから選択される。さらに具体的には、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノペンチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノペンチルエーテル、テトラエチレングリコールモノヘキシルエーテルから選択される。アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤は、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3オールなどが挙げられるが、市販品で入手も可能で、例えば、エアプロダクツ社のサーフィノール104、82、465、485、TGや日信化学社製のオルフィンSTG、オルフィンE1010が挙げられる。1, 2-アルキレングリコール、グリコールエーテルは、単独でも二種以上混合しても使用することができ、その含有量は、単独で使用する場合には、インクジェット

記録用インク組成物の全重量に対して好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは1～10重量%であり、二種以上混合して使用する場合には、インクジェット記録用インク組成物の全重量に対して、二種以上の総量が好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは1～10重量%である。特に、1，2－ヘキサンジオール、1，2－ペンタンジオール等の1，2－アルキルジオールを用いることによって、印字後の乾燥性と滲みが格段に改善される。また、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤の含有量はインクジェット記録用インク組成物の全重量に対して0.3重量%以上2重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5重量%以上1.5重量%以下である。0.3重量%未満ではにじみ低減の効果が少なく、印字の乾燥にも時間がかかり、2重量%を超えると泡立ちやすかったりする弊害もあり、また、印字品質もそれ以上は変わらない。

【0085】

<湿潤剤>

本発明に係るインクジェット記録用インク組成物は、インクに保水性と湿潤性をもたらす目的で、180℃以上の沸点を有し、且つ、吸水性と保水性を有する水溶性有機溶媒からなる湿潤剤が含有される。本発明において、特に好ましい湿潤剤は、グリセリン（沸点：290℃）、トリメチレングリコール（沸点：210℃）である。これらの湿潤剤は単独でも2種を混合しても使用することができる。この湿潤剤の含有量はインクジェット記録用インク組成物の全重量に対して、好ましくは5～20重量%の範囲であり、より好ましくは10～20重量%の範囲である。30℃以下の最低成膜温度を有するポリマー微粒子をインクに含有する場合は、インクの流路やノズル周辺でインクからの水分の蒸発が原因で粘度上昇と皮膜化が起こりやすく目詰まりや不安定な吐出の原因となりやすい。上記の湿潤剤がインクジェット記録用インク組成物の全重量に対して5重量%以上含まれると、上記の課題に効果が現われ、さらに10重量%以上含まれると、上記の課題を低減することが可能となる。20重量%を超えるとインクの粘度が高くなるためインクジェット記録用としては使用が難しくなるので好ましくない。

【0086】

＜固体湿潤剤＞

本発明に係るインクジェット記録用インク組成物は、インクに保水性と湿潤性をもたらす目的で、固体湿潤剤が含有される。本発明において、固体湿潤剤とは、保水機能を有する常温（25℃）で固体の水溶性物質を言う。本発明において、特に好ましい湿潤剤は、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールである。糖の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim 5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖など）があげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビトール、キシリトールなどが挙げられる。ヒアルロン酸塩は、ヒアルロン酸ナトリウム1%水溶液（分子量350000）として市販されているものを使用することができる。これらの固体湿潤剤は単独あるいは2種以上を混合して使用する。30℃以下の最低成膜温度を有するポリマー微粒子をインクに含有する場合は、インクの流路やノズル周辺でインクからの水分の蒸発が原因で粘度上昇と皮膜化が起こりやすく目詰まりや不安定な吐出の原因となる。本発明においては、上記の固体湿潤剤を使用することによって、その保水機能によって水分の蒸発を抑えることができるため、インクの流路やノズル周辺での粘度の上昇がなく、また皮膜も形成されにくいため、目詰りが起こり難くなる。また、上記の固体湿潤剤は化学的に安定であるため、インク中で分解することもなく、長期にわたって性能を維持することができる。また、上記の固体湿潤剤を添加してもインクがノズルプレートを濡らすことはなく、安定した吐出を得ることができる。本発明においては、上記の固体湿潤剤の含

有量は、単独で使用する場合には、インクジェット記録用インク組成物の全重量に対して好ましくは3～20重量%、さらに好ましくは3～10重量%であり、二種以上混合して使用する場合には、インクジェット記録用インク組成物の全重量に対して、二種以上の総量が好ましくは3～20重量%、さらに好ましくは3～10重量%である。二種以上混合して使用する場合は、好ましい組み合わせは、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩のグループとトリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオールのグループとの組み合わせである。この組み合わせは、添加によるインクの粘度の上昇を抑えることが可能なため好ましい。固体湿潤剤の含有量が3重量%未満では目詰まり性の改善に十分な効果が得られず、また20重量%を越えると粘度が上昇し安定な吐出が得られにくくなるという弊害が起こりやすい。

【0087】

＜pH調整剤＞

本発明に係るインクジェット記録用インク組成物は、粘度等の物性の長期にわたる安定性を確保する目的で、pH調整剤が用いられるが、例えばpH調整剤として一般的に使用されるアンモニアは徐々に揮発するためにpHの変化が起こり、粘度上昇等の物性変化が起こりやすい。この課題を解決する方法として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムから選択される一種以上の一価の無機水酸化物をpH調整剤として本発明においては使用する。pH調整剤の添加量は、インクのpHが7.5～8.5の範囲となるように適宜決定する。

【0088】

30℃以下の最低成膜温度を有するポリマー微粒子を含有する本発明のインクジェット記録用インク組成物においては、前記の湿潤剤と固体湿潤剤およびpH調整剤を同時に用いることで、驚くべきことに湿潤剤や固体湿潤剤を夫々単独で使用了場合には得られなかったインクの再分散性が十分確保でき、目詰まり信頼性を高めることができた。湿潤剤と固体湿潤剤の併用によって、保水効果が相乗的に働いて高い湿潤性をもたらす結果、インク組成物を長期間保管しても着色剤の凝集や粘度の上昇が起こらず、優れた保存安定性が実現でき、さらに、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維

持することが可能となり、印字中もしくは印字中断後の再起動時でのノズルの目詰まりが発生することもなく、高い吐出安定性を得ることが可能となる。また、不揮発性の pH 調整剤を使用したことで pH 変化も抑制される。さらには、固体湿潤剤と無機水酸化物を使用することによって、仮に、水分が蒸発した場合においても、本発明に使用されるカルボキシル基を表面に持つ親水性の高いポリマー微粒子および親水性基を有する顔料粒子との間隙（スポット）に固体湿潤剤や無機水酸化物による Na^+ イオンや K^+ イオン等の一価の無機イオンが入りこんで存在することで、ポリマー微粒子同士は完全に融着せず、つまり欠陥をもった状態で擬似的に膜化したような状態となると考えられ、インクに接触すると再び初期の分散状態にもどるものと考えられる。上記の理由は本発明のインクジェット記録用インク組成物が目詰まりを起こし難く、また、再分散性に優れることの理解を助けるために行った説明であり、本発明は上記に限定されるものではない。

<その他の有機溶媒>

本発明に係るインクジェット記録用インク組成物においては、上記の浸透剤および湿潤剤の他に、沸点が 180°C 以上の水溶性有機溶媒を使用することもできる。その例としては、エチレングリコール（沸点： 197°C ；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（ 187°C ）、ジエチレングリコール（ 245°C ）、トリエチレングリコール（ 288°C ）、テトラエチレングリコール（ 310°C ）、ペンタメチレングリコール（ 242°C ）、トリメチレングリコール（ 214°C ）、ジプロピレングリコール（ 232°C ）、2-ブテン-1, 4-ジオール（ 235°C ）、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール（ 243°C ）、2-メチル-2, 4-ペンタジオール（ 197°C ）、N-メチル-2-ピロリドン（ 202°C ）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（ $257\sim 260^{\circ}\text{C}$ ）、2-ピロリドン（ 245°C ）等が挙げられる。沸点が 200°C 以上であるものが好ましい。これら有機溶媒を単独または2種以上混合して使用することができる。これら水溶性有機溶媒の含有量は必要に応じて適宜決定される。

【0089】

<その他の添加剤>

本発明に係るインクジェット記録用インク組成物においては、保存安定性の向

上等の目的で、必要に応じて、防腐剤、防かび剤、酸化防止剤、表面張力調整剤、ノズルの目詰まり防止剤等の添加剤を添加することも可能である。防腐剤・防かび剤としては、例えば安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などの中から選ぶことができる。

【0090】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0091】

＜親水性基を表面に有する顔料の調製＞

＜親水性基を表面に有する顔料：ブラック顔料1＞

市販の酸性カーボンブラック「MA-100（三菱化学社製）」300gを水1000mlに良く混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）450gを滴下して、80℃で15時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2で濾過しながら、繰り返しイオン交換水で水洗した。水洗完了時の目安としては、濾紙を通過したイオン交換水に硝酸銀0.1規定水溶液を加えた場合に白濁がなくなるまで行った。この顔料スラリーを水2500mlに再分散し、電導度0.2マイクロシーメンス以下になるまで逆浸透膜で脱塩を行い、さらに顔料濃度15重量%程度になるよう濃縮した。得られた表面処理顔料分散液を酸処理（塩酸水で酸性化）、濃縮、乾燥及び微粉碎して、粉末とした。この表面処理カーボンブラックの粉末について、後記の方法で表面活性水素含有量を測定した。結果は、2.8mmol/gであった。

【0092】

＜親水性基を表面に有する顔料：ブラック顔料2＞

カーボンブラック（三菱化学社製「MA-7」）15部をスルホラン200部中に混合し、アイガーモーターミルM250型（アイガー・ジャパン社製）で、ビーズ

充填率 70% 及び回転数 5000 rpm の条件下で 1 時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら、120℃ に加熱して、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、150℃ に温度制御した。次いで、三酸化硫黄 25 部を加えて 6 時間反応させ、反応終了後、過剰なスルホランで数回洗浄した後、水中に注ぎ濾過することで、ブラック顔料を得た。得られたブラック顔料の親水性基の導入量は、顔料 1 g 当たり 120×10^{-6} 当量であった。

【0093】

<親水性基を表面に有する顔料：シアン顔料>

フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー 15 : 3) 20 部をキノリン 500 部と混合し、アイガーマーターミル M250 型(アイガー・ジャパン社製)でビーズ充填率 70% 及び回転数 5000 rpm の条件下で 2 時間分散し、分散した顔料ペーストと溶剤の混合液をエバポレーターに移し、30 mmHg 以下に減圧しながら 120℃ に加熱し、系内に含まれる水分をできるだけ留去した後、160℃ に温度制御した。次いで、スルホン化ピリジン錯体 20 部を加えて 8 時間反応させ、反応終了後に過剰なキノリンで数回洗浄した後に水中に注ぎ、濾過することで、親水性基を表面に有するシアン顔料を得た。得られたシアンの親水性基の導入量は、顔料 1 g 当たり 40×10^{-6} 当量であった。

【0094】

<親水性基を表面に有する顔料：イエロー顔料>

前記「親水性基を表面に有する顔料：シアン顔料」において、「フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー 15 : 3) 20 部」を「イソインドリノン顔料(C. I. ピグメントイエロー 110) 20 部」に代えた以外は、同様な処理方法により、親水性基を表面に有するイエロー顔料を得た。得られたイエロー顔料の親水性基の導入量は、顔料 1 g 当たり 45×10^{-6} 当量であった。

【0095】

<親水性基を表面に有する顔料：マゼンタ顔料>

前記「親水性基を表面に有する顔料：シアン顔料」において、「フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー 15 : 3) 20 部」を「イソインドリノン顔料

(C. I. ピグメントレッド 122) 20 部」に代えた以外は、同様な処理方法により、親水性基を表面に有するマゼンタ顔料を得た。得られたイエロー顔料の親水性基の導入量は、顔料 1 g 当たり 60×10^{-6} 当量であった。

【0096】

ここで、以下に示す“顔料粒子の表面における親水性基の導入量”は、以下の方法によって求めた。

【0097】

(親水性基の導入量の定量)

(A) <カルボキシル化剤によって親水性基を導入した場合>

手法としては、ツアイゼル法を用いる。ジアゾメタンを適当な溶剤に溶かし込み、これを滴下することで顔料粒子表面の活性水素を全てメチル基に交換する。こうして処理した顔料に、比重 1.7 のヨウ化水素酸を加え加熱して、メチル基をヨウ化メチルとして気化させる。このヨウ化メチルの気体を硝酸銀溶液でトラップしてヨウ化メチル銀として沈殿させる。このヨウ化銀の重量より元のメチル基の量、即ち活性水素の量を測定する。

【0098】

(B) <スルホン化剤によって親水性基を導入した場合>

スルホン化剤によって表面が処理された顔料粒子を酸素フラスコ燃焼法で処理し、0.3%過酸化水素水溶液に吸収させた後、イオンクロマトグラフ法(ダイオネクス社; 2000i)で硫酸イオン(2価)を定量し、この値をスルホン酸基に換算し、顔料 1 g 当たりの当量として示した。

【0099】

<ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンの調製>

ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンを下記の方法によって調製した。また、得られた水性エマルジョンの諸特性を以下の方法によって測定した。

【0100】

(最低成膜温度の測定)

最低成膜温度測定装置を用いて測定した。アルミニウム製の試料板上の温度勾

配が平衡に達したところで、水性エマルジョンを薄く延ばして乾燥させた。乾燥終了後に試料板上を観察したとき、最低成膜温度以上の温度領域では透明な連続フィルムが形成されるが、最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度として測定した。

【0101】

(接触角の測定)

接触角測定装置を用いて25℃で測定した。10重量%に調製した水性エマルジョン一滴を表面が平滑な四フッ化エチレン樹脂(テフロン:登録商標)板上に滴下し、その時の接触角を顕微鏡で読み取る方法で測定を行った。

【0102】

(表面張力の測定)

水性エマルジョンの固形分を35重量%に調製し、25℃において、全自動平衡式エレクトロ表面張力ディジオマチックESB-IV型(協和科学株式会社製)を使用して、測定を行なった。

【0103】

(二価金属イオンとの反応における半減期の測定)

ポリマー微粒子が0.1重量%となるように調製した水性エマルジョンの3mlを分光光度計用セルに気泡の入らないように入れ、分光光度計の試料室にセットした。セル内に1mol/lの塩化マグネシウム水溶液1mlを滴下すると同時に波長700nmでの透過率の時間変化を測定した。初期の透過率に対する所定時間の透過率が50%となる時間を求めた。

【0104】

(平均粒子径の測定)

リーズ&ノースロップ社製のレーザードップラー方式粒度分布測定機マイクロトラックUPA150を用いて測定した。

【0105】

<ポリマー微粒子1を分散粒子とする水性エマルジョン1>

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水900gおよびラウリル硫酸ナトリウム4gを仕込み、攪拌下に窒素

置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水450g、ラウリル硫酸ナトリウム3gにアクリルアミド20gにスチレン435g、ブチルアクリレート475g、メタクリル酸30gおよびエチレングリコールジメタクリレート2gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で3時間の熟成を行った。得られたポリマー微粒子1の水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化カリウムとを添加して固形分35重量%、pH8に調製した。得られたポリマー微粒子1の水性エマルジョンは、最低成膜温度が22℃、表面張力 $53 \times 10^{-3} \text{N/m}$ (53 dyne/cm)、接触角83°、平均粒子径100nm、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が150秒であった。

【0106】

＜ポリマー微粒子2を分散粒子とする水性エマルジョン2＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水900gおよびラウリル硫酸ナトリウム4gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水450g、ラウリル硫酸ナトリウム3gにアクリルアミド20gにスチレン435g、ブチルアクリレート475g、メタクリル酸30g、およびエチレングリコールジメタクリレート40gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で3時間の熟成を行った。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化ナトリウムを添加して固形分35重量%、pH8に調製した。得られたポリマー微粒子2の水性エマルジョンは、最低成膜温度が22℃、表面張力 $57 \times 10^{-3} \text{N/m}$ (57 dyne/cm)、接触角95°、平均粒子径102nm、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が90秒であった。

【0107】

＜ポリマー微粒子3を分散粒子とする水性エマルジョン3＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イ

オン交換水 900 g およびラウリル硫酸ナトリウム 4 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 450 g、ラウリル硫酸ナトリウム 3 g にアクリルアミド 20 g にスチレン 435 g、ブチルアクリレート 475 g、メタクリル酸 30 g、およびエチレングリコールジメタクリレート 10 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 3 時間の熟成を行った。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化ナトリウムを添加して固形分 35 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマー微粒子 3 の水性エマルジョンは、最低成膜温度が 22℃、表面張力 $54 \times 10^{-3} \text{N/m}$ (54 dyne/cm)、接触角 85°、平均粒子径 101 nm、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が 134 秒であった。

【0108】

＜ポリマー微粒子 4 を分散粒子とする水性エマルジョン 4＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 900 g およびラウリル硫酸ナトリウム 4 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 450 g、ラウリル硫酸ナトリウム 3 g にアクリルアミド 20 g にスチレン 435 g、ブチルアクリレート 475 g、メタクリル酸 30 g、およびテトラエチレングリコールジメタクリレート 10 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 3 時間の熟成を行った。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化ナトリウムを添加して固形分 35 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマー微粒子 4 の水性エマルジョンは、最低成膜温度が 22℃、表面張力 $51 \times 10^{-3} \text{N/m}$ (51 dyne/cm)、接触角 80°、平均粒子径 190 nm、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が 3860 秒であった。

【0109】

＜ポリマー微粒子 5 を分散粒子とする水性エマルジョン 5＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 900 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 70 g、ラウリル硫酸ナトリウム 1.0 g にスチレン 53 g、ブチルアクリレート 59 g、グリシジルメタクリレート 48 g、さらに分子量調整剤として α -ブチルメルカプタン 0.16 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間の熟成を行った。続いて、予めイオン交換水 70 g、ラウリル硫酸ナトリウム 1.0 g、アクリルアミド 1 g にスチレン 79 g、ブチルアクリレート 80 g、および α -ブチルメルカプタン 0.16 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 1 時間の熟成を行った。続いて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 2 g をイオン交換水 20 g に溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水 300 g、ラウリル硫酸ナトリウム 2 g、アクリルアミド 16 g にスチレン 298 g、ブチルアクリレート 297 g、メタクリル酸 29 g、エチレングリコールジメタクリレート 10 g、および α -ブチルメルカプタン 0.65 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で時間の熟成を行った。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化カリウムを添加して固形分 35 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマー微粒子 5 の水性エマルジョンはコアシェル構造を有した平均粒子径 90 nm のポリマー微粒子からなり、最低成膜温度が 24℃、表面張力 $58 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (58 dyne/cm)、接触角 108°、平均粒子径 90 nm、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が 10 秒であった。

【 0 1 1 0 】

＜ポリマー微粒子 6 を分散粒子とする水性エマルジョン 6＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 900 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 70 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g にスチレン 53 g、

ブチルアクリレート 59 g、グリシジルメタクリレート 48 g、さらに分子量調整剤として α -ドデシルメルカプタン 0.16 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 1 時間の熟成を行った。続いて、予めイオン交換水 70 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0.5 g、アクリルアミド 1 g にスチレン 79 g、ブチルアクリレート 80 g、および α -ドデシルメルカプタン 0.16 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 1 時間の熟成を行った。続いて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 2 g をイオン交換水 20 g に溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水 300 g、ラウリル硫酸ナトリウム 2 g、アクリルアミド 16 g にスチレン 298 g、ブチルアクリレート 297 g、メタクリル酸 29 g、テトラエチレングリコールジメタクリレート 10 g、および α -ドデシルメルカプタン 0.65 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後同温度で、3 時間の熟成を行った。得られたポリマー微粒子 5 の水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化カリウムとを添加して固形分 35 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマー微粒子 5 の水性エマルジョンはポリマー微粒子がコアシェル構造を有し、ポリマー微粒子が水性エマルジョンは、最低成膜温度が 24℃、表面張力 $55 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (55 dyne/cm)、接触角 92°、平均粒子径 180 nm、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が 3620 秒であった。

【0111】

＜ポリマー微粒子 7 を分散粒子とする水性エマルジョン 7（比較例）＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 400 g およびラウリル硫酸ナトリウム 4 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70℃ まで昇温した。内温を 70℃ に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 1 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 300 g、ラウリル硫酸ナトリウム 3 g にブチルアクリレート 470 g、メタクリル酸 30 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 3 時間の熟成を行った。得られたポリマー微粒子 1 の水性エマルジ

ョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニアとを添加して固形分 3 5 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマー微粒子 7 の水性エマルジョンは、最低成膜温度が 5℃、平均粒子径 1 8 0 nm であった。

【0 1 1 2】

＜ポリマー微粒子 8 を分散粒子とする水性エマルジョン 8（比較例）＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 9 0 0 g およびラウリル硫酸ナトリウム 4 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 7 0℃まで昇温した。内温を 7 0℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 4 5 0 g、ラウリル硫酸ナトリウム 3 g にアクリルアミド 2 0 g にスチレン 4 3 5 g、ブチルアクリレート 4 7 5 g、メタクリル酸 3 0 g およびエチレングリコールジメタクリレート 6 0 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 3 時間の熟成を行った。得られたポリマー微粒子 8 の水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化カリウムとを添加して固形分 3 5 重量%、pH 8 に調製した。

【0 1 1 3】

＜ポリマー微粒子 9 を分散粒子とする水性エマルジョン 9（比較例）＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 9 0 0 g およびラウリル硫酸ナトリウム 4 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 7 0℃まで昇温した。内温を 7 0℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 2 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 4 5 0 g、ラウリル硫酸ナトリウム 3 g にスチレン 4 3 5 g、ブチルアクリレート 4 7 5 g、メタクリル酸 3 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 3 時間の熟成を行った。得られたポリマー微粒子 9 の水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化カリウムとを添加して固形分 3 5 重量%、pH 8 に調製した。得られたポリマー微粒子 9 の水性エマルジョンは、最低成膜温度が 1 2℃、表面張力 $37 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (37 dyne/cm)、接触角 6 0°、平均粒子径 1 5 0 nm であった。

【0 1 1 4】

＜ポリマー微粒子 1 0 を分散粒子とする水性エマルジョン 1 0（比較例）＞

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 3 0 0 g およびラウリル硫酸ナトリウム 4 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 7 0℃まで昇温した。内温を 7 0℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 1 g を添加し、溶解後、予めイオン交換水 1 0 0 g、ラウリル硫酸ナトリウム 0. 3 g にアクリルアミド 2 g にスチレン 2 6 0 g、ブチルアクリレート 4 7. 5 g、メタクリル酸 3 g を攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応溶液内に連続的に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で 3 時間の熟成を行った。得られたポリマー微粒子 1 の水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化カリウムとを添加して固形分 3 5 重量%、p H 8 に調製した。得られたポリマー微粒子 1 0 の水性エマルジョンは、最低成膜温度が 7 5℃、平均粒子径 1 2 0 n m であった。

【0 1 1 5】

＜インクジェット記録用インクの調製＞

表 1 に示す組成に基づいて、実施例 1 ～実施例 6 のインクジェット記録用インク、および、比較例 1 ～比較例 6 のインクジェット記録用インクを調製した。なお、ポリマー微粒子の添加は、そのポリマー微粒子の添加量に相当する該ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンの添加量を該水性エマルジョンの固形分濃度から算出して行った。

【0 1 1 6】

インクの調製は以下の通りに行った。水と表 1 の浸透剤、湿潤剤、固体湿潤剤、その他の添加剤を所定量加えて混合溶解し、これを攪拌下の所定量のポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンに徐々に加えた。こうして得られた混合液を、上記で得られた親水性基を表面に有する顔料の分散液に徐々に滴下し、十分に攪拌した。これを、5 μ m のメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【0 1 1 7】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ブラック顔料1	7					7	7		7		7	7	7
ブラック顔料2		7						7		7			
シアン顔料			6										
イエロー顔料				8									
マゼンタ顔料					6								
ポリマー微粒子1	4										4	4	
ポリマー微粒子2		4											4
ポリマー微粒子3			3										
ポリマー微粒子4				3									
ポリマー微粒子5					3								
ポリマー微粒子6						4	4						
ポリマー微粒子7													
ポリマー微粒子8								4					
ポリマー微粒子9									4				
ポリマー微粒子10										4			
1,2-ヘキサジンオール	5	5	5	3	5	5	6	5	5	5	6	5	
1,2-ベンタンジンオール				3									
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3				2		3		3		3	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル			3		3		3	3	3		3		
オルフィンE1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
グリセリン	15	12	10	12	12	10	15	12	15	15		15	12
トリメチレンジグリコール			3			2							
マルチトール	3				5	3	5		5		5		5
キシリトール		6	3	3				5		5			
ヒアルロン酸ナトリウム1%水溶液	1	1			1			1					1
トリメチロールプロパン		1	3		1			1					1
1,2,6-ヘキサントリオール				3									
2-ピロリドン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
水酸化ナトリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
水酸化カリウム	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
イオン交換水	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量

【0118】

<インク組成物の評価試験>

表1で調製したインク組成物について、下記のインク評価試験を行った。印刷は、インクジェットプリンタPM-980C（セイコーエプソン株式会社製）により文字を印刷した。用いた印刷試験用紙は、Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）、Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）、Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）、Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）、Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）、およびやまゆり紙（本州製紙株式会社製 再生紙）とした。

【0119】

<評価1：耐擦（過）性（耐ラインマーカー性）>

印刷物を24時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商標）を用いて、印刷文字を筆圧 $4.9 \times 10^5 \text{N/m}^2$ で擦り、汚れの有無を目視で観察した。その結果を以下の基準で評価した。

A：2回擦っても全く汚れが生じない。

B：1回の擦りまでは汚れが生じないが、2回の擦りでは汚れの発生する用紙がある。

C：1回の擦りで汚れの生じる用紙がある。

【0120】

<評価2：目詰まり信頼性>

10分間連続して英数文字を印刷した。その後、プリンターを停止し、キャップをせずに、温度40℃、湿度25%の環境下で、プリンターを1週間放置した。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した復帰動作の回数を調べた。その回数を次の基準で評価した。

A：0～2回

B：3～5回

C：6回以上

【0121】

<評価3：吐出安定性>

実施例1～実施例6，比較例1～比較例6のインク組成物と、インクジェット

プリンタ EM-900C (セイコーエプソン株式会社製) とを使用して、スーパーファイン用紙 (セイコーエプソン株式会社製) に 1 mm の罫線パターン (図 1 参照) を、1000 枚ずつ印刷した。(普通紙: はやいモード印字) 下記に示す評価基準によって、記録ヘッドからのインクの吐出安定性を評価し、得られた結果を下記に示す基準により判定分類した。

A: 好適、1000 枚を通じて、罫線の曲がりが発生しなかった。

B: 適、1000 枚を通じて、時折罫線の曲がりが発生して、正常に罫線を印字させるために、5 回未満のクリーニング動作を必要とした。

C: 不適、1000 枚を通じて、頻繁に罫線の曲がりが発生して、正常に罫線を印字させるために、5 回以上のクリーニング動作を必要とした。

【0122】

<評価 4: 印字品質 (にじみ)>

印刷物の乾燥後の文字におけるにじみを下記の基準で評価した。

A: 一部の用紙で僅かにひげ状のにじみの発生があるが、その他の用紙は鮮明な印刷画像である。

B: 全紙にひげ状のにじみの発生がある。

C: 文字の輪郭がはっきりしないほどにじみが発生している。

【0123】

<評価 5: 印刷濃度>

実施例 1 ~ 実施例 6, 比較例 1 ~ 比較例 6 のインク組成物と、インクジェットプリンタ EM-900C (セイコーエプソン株式会社製、普通紙 きれいモード) とを使用して、上質普通紙 KA4250NP (セイコーエプソン株式会社製) に、ベタ印字を行い、この部分の濃度を分光光度計 (グレッタグマクベス社製、GRETAG SPM-50) を用いて評価し、得られた結果を下記に示す基準により判定分類した。

A: ブラックインクの OD 値: 1.4 以上である。

カラーインクの OD 値: 1.2 以上である。

B: ブラックインクの OD 値: 1.3 以上 1.4 未満

カラーインクの OD 値: 1.15 以上 1.2 未満

C : ブラックインクのOD値 : 1 . 3 未満

カラーインクのOD値 : 1 . 1 5 未満

【 0 1 2 4 】

< 評価 6 : 保存安定性 >

ガラス瓶にインク組成物を 5 0 c c 入れ密栓して、6 0 ℃で2週間放置した。その後の粘度の変化および異物（沈降物）の有無を調べた。その結果を次の基準で評価した。

A : 異物の発生および粘度の変化がない。

B : 異物の発生はないが、粘度が僅か（1 . 0 c p s 未満）に変化した。

C : 異物の発生はないが、粘度が変化した。

D : 異物が発生した。

【 0 1 2 5 】

< 評価 7 : 速乾性 >

各インクについて、インクジェットプリンタMJ-930C（セイコーエプソン株式会社製）を用いてXerox P紙に1 0 m m × 1 0 m m の領域に1 0 0 % d u t y でベタ印刷をしてから1 0 秒後にその印刷部分に新品の同紙を置いて3 0 0 g の重りを乗せて1 0 秒放置後に取り外し、後者の用紙にインクが付着しているかどうかを確認した。その結果を、以下の基準で評価した。

A : インクの付着が無い。

B : インクの付着がある。

【 0 1 2 6 】

表 2 に、実施例 1 ～実施例 6，比較例 1 ～比較例 6 のインク組成物についての評価試験結果を示した。

【 0 1 2 7 】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
評価1:耐擦(過)性(耐ラインマーカ性)	A	A	A	A	A	A	A	C	A	C	A	A	A
評価2:目詰まり信頼性	A	A	A	A	A	A	C	A	C	A	C	B	A
評価3:吐出安定性	A	A	A	A	A	A	C	A	C	A	C	A	A
評価4:印字品質(にじみ)	A	A	A	A	A	A	B	A	C	A	A	A	A
評価5:印刷濃度	A	A	A	A	A	A	C	A	B	A	A	A	A
評価6:保存安定性	A	A	A	A	A	A	C	A	C	A	C	C	A
評価7:速乾性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

【0128】

実施例1～実施例6のインク組成物は、普通紙上に印刷しても滲みの発生がな

く速乾性に優れ、印刷濃度も高く、定着性に優れた、耐擦（過）性を有する画像が得られた。また、目詰まり信頼性も高く、保存安定性にも優れ、吐出安定性にも優れたものであった。

【0129】

これに対して、比較例1のインクは粘度が高くなり、吐出が不良で目詰まりが発生し、長期の保存で粘度の上昇が見られた。比較例2のインクは、ポリマー微粒子のポリマー構造を構成する一成分である架橋剤のエチレングリコールジメタクリレートの仕込み量が4重量%を超えていることから、ポリマーの架橋度が高まり、成膜しにくくなっていた。比較例3のインクは、ポリマー微粒子表面のカルボキシル基量が少ないために、撥水处理されたノズルプレートの表面が濡れやすく、飛行曲がり等が発生して吐出が不安定であり、また、保存安定性もよくなかった。比較例4のインクに用いたポリマー微粒子の水性エマルジョンの最低成膜温度が75℃であることから、室温では成膜せず、十分な耐擦性が得られなかった。

【0130】

【発明の効果】

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、記録ヘッドからの吐出安定性に優れ、目詰まりの起こらない、信頼性に優れ、記録媒体として普通紙を使用する場合においても画像が滲みにくく、速乾性に優れ、画像の発色性が高く、画像の耐擦性にも優れた記録物を得ることができる。また、本発明のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドからのインクの吐出安定性を優れたものにできるとともに、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、画像の印字濃度が高く、記録媒体として普通紙を使用する場合においても画像が滲みにくく、速乾性に優れる記録物を得ることができる。また、本発明に係るインクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法によれば、画像の堅牢性、耐擦性および発色性に優れ、画像の印字濃度が高く、記録媒体として普通紙を使用する場合においても画像が滲みにくく、速乾性に優れる記録物を提供することができる。

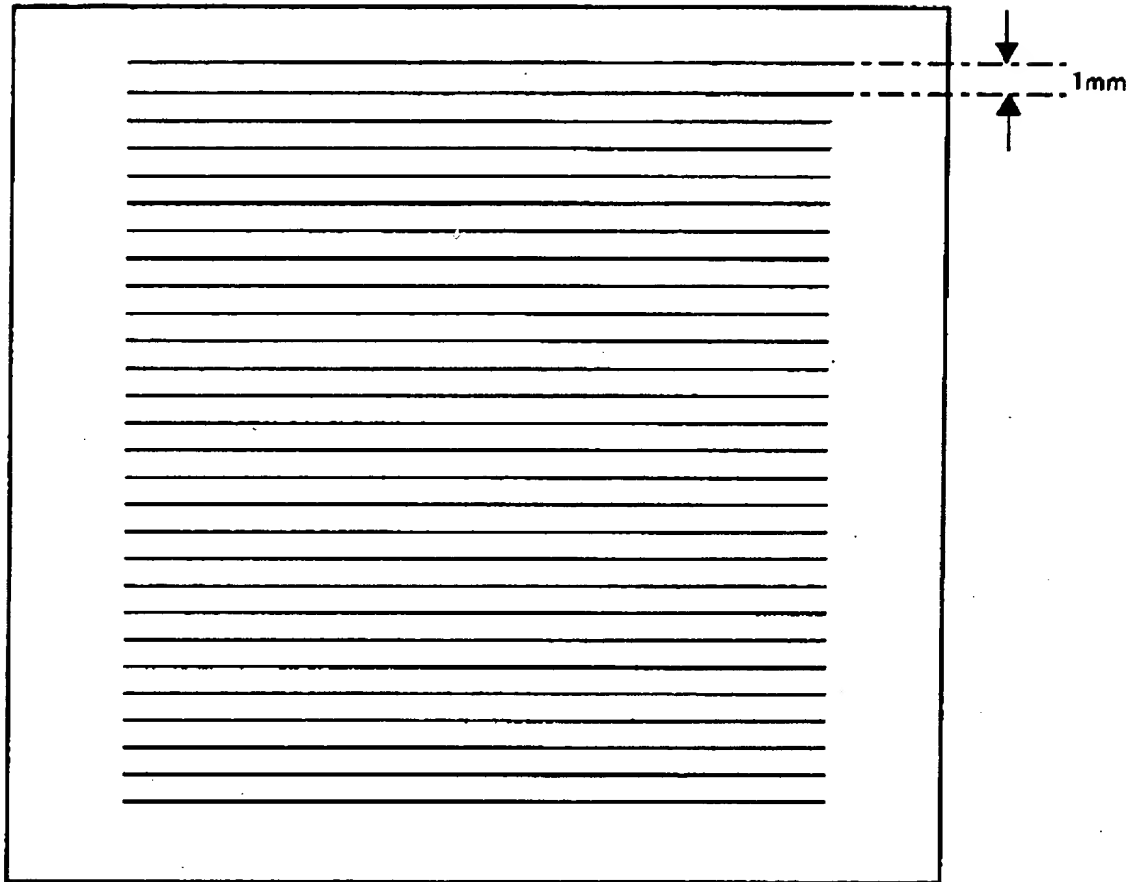
【図面の簡単な説明】

【図1】

インクジェット記録用インクの吐出安定性を測定するための罫線パターンを示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 記録ヘッドからの吐出安定性に優れ、目詰まりの起こらない、信頼性に優れ、記録媒体として普通紙を使用する場合においても画像が滲みにくく、速乾性に優れ、画像の発色性が高く、画像の耐擦性にも優れた記録物を得ることのできるインクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法を提供する。

【課題手段】 親水性基を有する顔料と、二価の金属の塩と高い反応性を有し、濃度 1 0 重量%となるように水媒体に分散して得た水性エマルジョンの形態でのテフロン板上における接触角が 7 0 ° 以上であるポリマー微粒子と、浸透剤と、湿潤剤と、固体湿潤剤と、水とを少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

氏 名 セイコーエプソン株式会社